

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-116604

(43)Date of publication of application : 01.05.1990

(51)Int.Cl.

C01B 3/38

(21)Application number : 63-269385

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

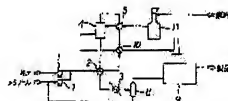
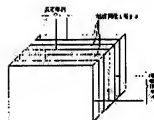
(22)Date of filing : 27.10.1988

(72)Inventor : YANAGI MASAOKI  
IMAI TETSUYA

## (54) METHOD FOR REFORMING METHANOL

## (57)Abstract:

PURPOSE: To perform a methanol reforming reaction in a small-sized reactor having high performance without causing a pressure drop by feeding mixed vapor of methanol and water to the catalyzed sides of plates and a heating medium to the other sides. CONSTITUTION: One side of each of plates in a plate heat exchanger type reactor 4 is catalyzed. Methanol and water are fed to an evaporator 10 by pumps 1 through a preheater 2, evaporated, heated to a reaction temp. with a superheater 5 and fed to the catalyzed sides of the plates in the reactor 4. A heating medium generated from a combustion gas generator 11 is fed to the other sides of the plates, the methanol and water are brought into a reaction under heating and the resulting product gas is drawn out through a cooler 3, a vapor-liq. separator 8 and a purifier 9.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-116604

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)5月1日

C 01 B 3/38

8518-4G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑬ 発明の名称 メタノール改質方法

⑯ 特 願 昭63-269385

⑰ 出 願 昭63(1988)10月27日

⑱ 発 明 者 柳 正 明 広島県広島市西区観音新町4丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内

⑲ 発 明 者 今 井 哲 也 広島県広島市西区観音新町4丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内

⑳ 出 願 人 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外3名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

メタノール改質方法

## 2. 特許請求の範囲

メタノールを水素含有ガスに改質する方法において、プレート式熱交換器型反応器のプレートの片面を触媒化し、該触媒化したプレート面側にメタノールと水の混合蒸気を通し、プレートの他方面側に加熱媒体を通すことを特徴とするメタノールの改質方法。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はメタノールを改質し水素含有ガスを製造する方法に関する。

〔従来の技術〕

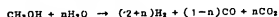
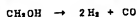
従来のメタノールを改質し水素含有ガスを製造する方法の一態様を第4図によつて説明する。

この態様を実施する装置は、メタノール、純水を供給する原料ポンプ1、原料を気化させて反応温度まで昇温する原料予熱器2及び過熱器

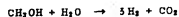
5、触媒を充填した反応管を有する反応器4、未反応原料等を凝縮する冷却器3及び凝縮液を気液分離する気液分離器8、反応に必要な熱を供給する熱媒加熱器7と熱媒循環ポンプ6、製品としてガスを精製する精製器9より構成される。

原料ポンプ1で加压供給された原料は原料予熱器2および過熱器5で所定の温度まで昇温され、触媒を充填した反応器4でメタノールと水の混合蒸気は水素含有ガスに改質される。

ここで云う水素含有ガスとは水素を50 mol% (乾ベース) 以上含有するガスのことを指し、水素以外のガスの主成分は、炭酸ガス(CO<sub>2</sub>)、一酸化炭素(CO)であり、次の三つの反応の比率によりそのガス組成は決定される。



$$(0 < n < 1)$$



これらの反応は吸熱反応であるため、熱媒加

熱器7で加熱された熱媒を熱を補給している。冷却器3で凝縮した未反応原料は気液分離器8で回収し、原料ラインへ戻され循環使用される。又生成ガスは精製器9で精製され製品ガスとして回収される。

前記の通り反応は吸熱反応であり、反応器4はシェル・アンド・チューブの熱交換器型式となっており、チューブ側に触媒を充填し、この触媒層に供給された原料は触媒との接触反応により水素含有ガスに改質される。この反応熱はシェル側の熱媒から供給される。触媒上での上記反応は、比較的速いため、反応管内での水素生成速度は伝熱速度となっており、伝熱をよくするため反応管は20φmm～40φmm、一般的には30φmmと細い。従って反応管数が必要となり触媒充填作業に大きな労力を必要とする。なお多管式のため構造上シェル側容積が大きくなり設備が大型となる。一方熱媒側伝熱係数向上のために仕切板を設ける等複雑な構造を必要とする。

は種々な方法がある。例えば、触媒成分をイオン化しプレートにメッキする方法、触媒成分をプレートに溶射又は蒸着する方法、触媒成分をバインダーと混合しプレートに塗布する方法、触媒成分を粉末冶金法で、プレート上に担持する方法その他多くの方法がある。

これらの方法で触媒化した伝熱プレートは、伝熱面そのものが反応熱を伴う触媒面であり熱移動が大きく、小型で、かつ高性能な反応器である。

以下本発明の一態様を図面に示す詳細説明する。

第1図は直交流型プレート式熱交換器型反応器の要部を示したもので、反応部(触媒化した面でプロセスガス流路)と加熱部(熱媒体流路)は1層ごとのサンドイッチ型となつている。反応部と加熱部の伝熱プレート自身が触媒化機能を持しているため、反応部に粉粒体の触媒を充填する必要がなく、伝熱プレート内の隙間は構造上微小にすることができ、小型で高性能な反応器である。

又反応熱補充のため熱媒ユニットが必要であり、これらが製品ガスのコストアップとなつてい

る。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は上記した従来法の欠点を解決し、コンパクトでしかも安価にメタノールを改質する方法を提供しようとするものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明はメタノールを水素含有ガスに改質する方法において、プレート式熱交換器型反応器のプレートの片面を触媒化し、該触媒化したプレート面側にメタノールと水の混合蒸気を通し、プレートの他方面側に加熱媒体を通すことを特徴とするメタノールの改質方法である。

本発明に云うプレートの片面が触媒機能を有するプレート式熱交換器型反応器とは、多回路型、真交流型、向流型があるが、これらのプレートの片面に触媒成分をメッキ、溶射、蒸着、塗布その他の方法で処理し、プレートそのものを触媒化したものである。この触媒化の方法に

能な反応器である。

第2図は触媒機能を有するプレート式熱交換器型反応器を用い、熱媒として燃焼排ガスを用いたプロセスフローである。第2図のプロセスフローの構成機器はメタノール、純水を供給する原料ポンプ1、原料を製品ガスで予熱する原料予熱器2及び原料を蒸発する蒸発器10、原料を反応温度まで加熱する過熱器5、プレートに触媒機能をもたせたプレート式熱交換器型反応器4、製品ガスを冷却する冷却器3、製品ガス中の凝縮成分を分離する気液分離器8、凝縮成分を分離した製品ガスを精製する精製器9及び反応に必要な熱を供給する燃焼ガス発生器11より構成されている。

第3図は、原料蒸発器10、原料過熱器5、反応器4をそれぞれ燃焼排ガスの温度レベルに応じて順次配列したプレート式熱交換器型反応器を用いたプロセスフローを示すものであり、より小型でかつ高性能なメタノール改質方法である。

## 〔実施例1〕

第3図に示したプレート式熱交換型反応器にメタノールを3.2 kg/h、純水を2.7 kg/h供給し、800℃の燃焼排ガスを10 Nm<sup>3</sup>/h供給し、メタノール改質反応を実施した。

プレート式熱交換型反応器の高温側(燃焼排ガス入口側)のプレートには、原料蒸気の通る面にアルミナを溶射したものをも所定の濃度の塩化白金酸水溶液に含浸し乾燥、焼成後、水素還元して白金を担持させたプレートを、また低温側(燃焼排ガス出口側)のプレートには、原料蒸気の通る面に触メツキ法により銅、亜鉛をメツキしたプレートを配置したプレート式熱交換型反応器を用いてメタノールの改質反応を行ったところ、表1に示す結果が得られた。

表 1

反応条件	メタノール供給量(kg/h)	3.2	
	純水供給量(kg/h)	2.7	
	反応温度(℃)	高温側 450	低温側 200
	反応圧力(kg/cm <sup>2</sup> G)	1.0	
生成ガス組成	H <sub>2</sub> (mol%)	60.0	
	CO <sub>2</sub> (%)	19.2	
	CO(%)	0.7	
	CH <sub>3</sub> OH(%)	0.2	
	H <sub>2</sub> O(%)	20.9	
メタノール転化率(%)		99	

## 〔実施例2〕

実施例1における純水の供給量を0.2 kg/hとした以外は実施例1と同じようにして実施したところ、表2に示す結果が得られた。

表 2

反応条件	メタノール供給量(kg/h)	3.2	
	反応温度(℃)	高温側 500	低温側 200
	反応圧力(kg/cm <sup>2</sup> G)	1.0	
生成ガス組成	H <sub>2</sub> (mol%)	65	
	CO(%)	30	
	CO <sub>2</sub> (%)	2.0	
	CH <sub>3</sub> OH(%)	1.5	
	H <sub>2</sub> O(%)	1.5	
メタノール転化率(%)		95	

## 〔発明の効果〕

従来の管型反応器に代えて触媒機能を有したプレートをを用いたプレート式熱交換型反応器を使用することにより小型で高性能なメタノールの改質反応を行うことができ、かつ粉粒体触媒の充填層を形成しないため、圧力損失がなく、なお熱傾として燃焼排ガスを効率よく利用できることからコストの低廉化が可能になりその工

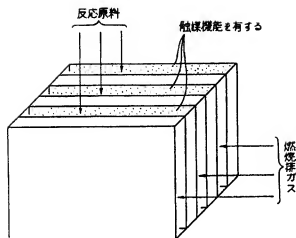
業的価値は極めて高い。

## 4. 図面の簡単な説明

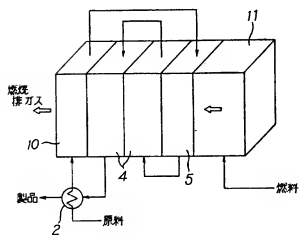
第1図は本発明に使用する触媒機能を有したプレート式熱交換器反応装置の一例の概略図、第2図及び第3図は本発明方法の態様を示すプロセスフロー図、第4図は従来の管型反応器を使用したメタノール改質法のプロセスフロー図である。

代理人 内 田 明  
代理人 萩 原 亮 一  
代理人 安 西 海 夫  
代理人 平 石 利 子

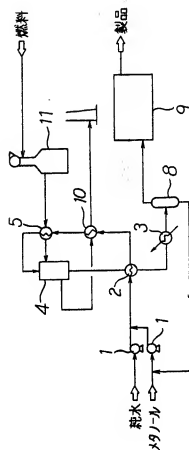
第 1 図



第 3 図



第 2 図



第 4 図

